

Хроматомембранное генерирование стандартных газовых смесей летучих органических соединений на уровне ppm

***А.Р. Горбачева, О.В. Родинков**

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 198504, Санкт-Петербург, Университетский просп., 26

*Адрес для переписки: Горбачева Александра Романовна, E-mail: sashagorbacheva@yandex.ru

Поступила в редакцию 7 декабря 2017 г., после доработки – 29 декабря 2017 г.

Рассмотрены закономерности генерирования стандартных газовых смесей летучих органических соединений на основе хроматомембранной газовой экстракции этих соединений из потока водного раствора с заданной концентрацией в поток газа-экстрагента. Показано, что хроматомембранная газовая экстракция позволяет генерировать насыщенные водяным паром стандартные газовые смеси с заданными концентрациями летучих органических веществ на уровне ppm. Получение подобных газовых смесей актуально для метрологического обеспечения анализа влажного атмосферного воздуха и воздуха, выдыхаемого человеком, с целью неинвазивной диагностики. Обсуждаются метрологические возможности хроматомембранного генерирования стандартных газовых смесей в режиме полного извлечения целевых компонентов из потока раствора в поток газа-экстрагента и в режиме равновесного насыщения последнего. Режим полного извлечения позволяет обойтись без термостатирования при условии постоянства потоков жидкой и газовой фаз через хроматомембранную ячейку. Режим равновесного насыщения, напротив, предусматривает жесткое термостатирование, но при этом не требуется поддерживать постоянными потоки фаз через ячейку. Выбор режима зависит от коэффициентов распределения (K) целевых компонентов между водной и газовой фазой. Для полярных соединений, у которых $K > 100$ (спирты, кетоны), предпочтительнее режим равновесного насыщения, а для хлорированных углеводородов ($K < 20$) – режим полного извлечения. Рассчитанная по процедуре приготовления относительная погрешность для обоих режимов не превышает 7 %. Объем генерируемых стандартных газовых смесей с постоянной концентрацией целевых компонентов для 1 л генерирующего раствора составляет от 10 л до 1000 л в зависимости от коэффициентов распределения этих компонентов. По своим метрологическим характеристикам хроматомембранные ячейки не уступают паровым источникам газовых смесей, а по сравнению с традиционной непрерывной газовой экстракцией из неподвижных водных растворов её хроматомембранный вариант позволяет в 5-20 раз увеличить объем генерируемой газовой смеси без перезаполнения.

Ключевые слова: летучие органические соединения, стандартные газовые смеси, генерирование, хроматомембранная газовая экстракция, водные растворы

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 1, pp. 75-82

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.1.002

Chromatomembrane generation of volatile organic compounds standard gas mixtures at the ppm level

***A.R. Gorbacheva, O.V. Rodinkov**

Saint-Petersburg State University (SPbU), prosp. Universitetskii, 26, St. Petersburg, 198504, Russian Federation

*Corresponding address: Aleksandra R. Gorbacheva, E-mail: sashagorbacheva@yandex.ru

Submitted 07 December 2017, received in revised form 29 December 2017

The regularities of volatile organic compounds standard gas mixtures generation based on the chromatomembrane gas extraction of these compounds from the flow of an aqueous solution with a given concentration into the extractant gas stream were considered. It was shown that the chromatomembrane

gas extraction allowed the generation of water-saturated standard gas mixtures with the predetermined concentrations of volatile organic compounds at the ppm level. The preparation of these gas mixtures is relevant for the analysis's metrological assurance of the moist atmospheric air and exhaled air for the purpose of non-invasive diagnostics. The metrological possibilities of chromatomembrane generation of the standard gas mixtures in the mode of complete extraction of the target components from the solution flow into the gas-extractant stream and in the mode of equilibrium saturation of the gas-extractant stream were discussed. The choice of modes depended on the distribution coefficients (K) of the target components between the water and gas phases. For the polar compounds with $K > 100$ (alcohols, ketones) the equilibrium saturation mode was preferable, and for the chlorinated hydrocarbons ($K < 20$) the full extraction mode was recommended. The relative error calculated for the two modes did not exceed 7%. The volume of the generated standard gas mixtures with the constant concentration of the target components for 1 liter of the generating solution was from 10 liters to 1000 liters, depending on the distribution coefficients of these components. Compared with the traditional continuous gas extraction from the stationary aqueous solutions, its chromatomembrane variant allowed for a 5 to 20-fold increase in the volume of the generated gas mixture without refilling.

Key words: volatile organic compounds, standard gas mixtures, generation, chromatomembrane gas extraction, aqueous solutions

ВВЕДЕНИЕ

Предложенные к настоящему времени методы приготовления стандартных газовых смесей (СГС), которые можно разделить на две группы: статические и динамические, имеют существенные недостатки. Для статических методов, которые основаны на разбавлении известного количества целевых компонентов газом-разбавителем, характерна адсорбция целевых компонентов на стенках сосудов [1-5], что создает значительные трудности при приготовлении СГС летучих органических соединений (ЛОС) на уровне ppm.

Динамические способы основаны на непрерывном введении целевых компонентов в поток газа-разбавителя. Их можно разделить на неравновесные и равновесные. В неравновесных методах целевые компоненты диффундируют в поток газа-разбавителя через капилляр или мембрану. Их недостатком является длительность выхода на стационарный режим генерирования СГС и сложность получения смесей с заранее заданными концентрациями [6-9]. Равновесные методы основаны на насыщении потока газа-разбавителя целевыми компонентами при контакте с генерирующим раствором с определенными концентрациями этих компонентов. Ограничениями равновесных способов являются относительно невысокие расходы газа-экстрагента, при которых обеспечивается равновесное насыщение, а также небольшие объемы генерируемых СГС из-за постепенного уменьшения концентрации целевых компонентов в генерирующем растворе [10, 11].

Равновесное насыщение лежит в основе функционирования внесенных в государственный реестр средств изменений РФ парофазных источников газовых смесей (ПИГС) [12, 13]. ПИГС представляет собой металлический сосуд емкостью 1 л с дезактивированной внутренней поверхностью, заполненный угольным сорбентом с целевым компонентом или раствором целевого компонента в нелетучем растворителе (этиленгликоле, триэтиленгликоле, масле). ПИГСы являются практически одnorазовыми

устройствами, поскольку после генерирования определенного объема необходима трудоемкая процедура их перезарядки. Кроме того, методология их функционирования не позволяет регулировать влажность генерируемых СГС. К динамическим равновесным способам получения СГС относится и недавно предложенный хромато-десорбционный метод [14, 15], в котором также как в ПИГС для генерирования используются растворы целевых компонентов в нелетучих растворителях.

Новые перспективы в области генерирования СГС открыла непрерывная хромато-мембранная газовая экстракция (ХГЭ) [16]. Метод ХГЭ основан на массообмене между жидкой и газовой фазами в гидрофобной бипористой среде с двумя видами пор, различающихся по размеру. Размеры макропор должны быть такими, чтобы возникающее в них капиллярное давление было пренебрежимо мало и не препятствовало прохождению потока газа-экстрагента. Поры меньшего размера (микропоры) должны быть настолько малыми, чтобы возникающее в них капиллярное давление препятствовало проникновению полярной жидкой фазы; в то же время они должны быть проницаемы для потока газов или неполярных жидкостей, смачивающих поверхность бипористой гидрофобной матрицы [17].

При осуществлении ХГЭ с движением жидкой и газовой фаз в одном направлении (прямоточная схема) концентрация целевого вещества в потоке газа-экстрагента C_g связана с концентрацией в генерирующем растворе C_L довольно простой формулой, в которую входят легко определяемые экспериментально параметры:

$$C_g = C_L / (K + W_g/W_L), \quad (1)$$

где K – коэффициент распределения целевого компонента в системе жидкость – газ, равный отношению его концентраций в жидкой и газовой фазе при равновесии; W_g и W_L – скорости потоков газовой и жидкой фаз, соответственно.

Для полярных, хорошо растворимых в воде соединений, у которых $K > 100$, при не очень высо-

ких расходах газа-экстрагента легко реализуется режим равновесного насыщения, когда:

$$C_G = C_L^0/K. \quad (2)$$

В этом случае концентрация компонента в генерируемой СГС не зависит от соотношения расходов обменивающихся фаз через хроматомембранную ячейку (**ХМЯ**).

Для неполярных и слабополярных веществ, у которых $K < 10$, при достаточно высоких скоростях газа-экстрагента может быть реализован режим полного извлечения целевого компонента из потока жидкой фазы в газовую. Для этого режима справедливо:

$$C_G = C_L^0(W_L/W_G). \quad (3)$$

Таким образом, при реализации режима равновесного насыщения необходима информация о коэффициенте распределения, а при реализации режима полного извлечения информация о соотношении расходов фаз. Кроме того, для веществ, имеющих $10 < K < 100$, возможно осуществление режима частичного извлечения (частичного насыщения), когда ни одним из слагаемых в знаменателе пренебречь нельзя и концентрацию компонента в генерируемой СГС необходимо рассчитывать по уравнению (1).

Возможность применения хроматомембранного метода для получения газовых смесей с заданным содержанием микрокомпонента была впервые проиллюстрирована на примере генерирования воздушных смесей с микроконцентрациями неорганических веществ [18]. В дальнейшем был предложен способ генерирования стандартных газовых смесей летучих органических веществ на основе процесса хроматомембранной газовой экстракции с применением блочных композиционных угольно-фторопластовых матриц [19]. Позже было доказано преимущество гранулированных угольно-фторопластовых сорбентов над блочными аналогами [20].

В отличие от других способов генерирования СГС в случае ХГЭ, где используются летучие жидкости, появляется возможность получения СГС, насыщенных водяным паром при заданной температуре. Получение подобных СГС актуально для метрологического обеспечения анализа влажного атмосферного воздуха и воздуха, выдыхаемого человеком, с целью неинвазивной диагностики.

Цель данной работы – установление закономерностей хроматомембранного генерирования СГС летучих органических веществ на уровне *ppm*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения бипористых хроматомембранных матриц. Приготовление бипористых матриц из политетрафторэтилена (**ПТФЭ**), проводилось по методике, изложенной в работе [21]. С целью формирования микропористой структуры

матрицы серийно выпускаемый [22] полимеризационный порошок ПТФЭ марки Ф – 4ПН – 20 спекали при 380 °С в течение 1 часа, предварительно просеив его через сито 0.16 мм для устранения комков [23]. Для формирования макропористой структуры матрицы полученную массу размалывали на кофейной мельнице и полученный пористый ПТФЭ фракционировали с помощью сит, отбирая фракции 0.25-0.5 мм и 0.5-1.0 мм. Для получения бипористой матрицы фракцию 0.5-1.0 мм подвергали вторичному обжигу в цилиндрической металлической форме, размеры которой соответствуют выбранным параметрам массообменного слоя, с использованием крышки, предотвращающей возможную деформацию слоя. Как показали результаты порометрических исследований [24], полученные подобным образом матрицы имели макропоры в диапазоне от 30 до 200 мкм, а микропоры – от 0.5 до 10 мкм.

Конструкция ХМЯ. Полученную бипористую матрицу помещали в корпус хроматомембранной ячейки и ограничивали её с двух противоположных сторон микропористыми политетрафторэтиленовыми мембранами толщиной 200 мкм со средним диаметром пор 0.6 мкм (производство ЗАО “Экофлон” Санкт-Петербург). Блоки из фракции 0.25-0.5 мм использовали в качестве подложек вне массообменного слоя. В работе применяли ХМЯ (рис. 1) цилиндрической формы с внутренним диаметром 16 мм и высотой массообменного слоя 25 мм.

Приготовление растворов тестовых веществ. Все модельные водные растворы тестовых веществ готовили объемно-объемным способом. Для получения модельных растворов трихлорметана и дихлорметана предварительно готовили раствор их смеси в этаноле в соотношении 1 : 1000. Для получения модельных растворов этанола и ацетона предварительно готовили раствор их

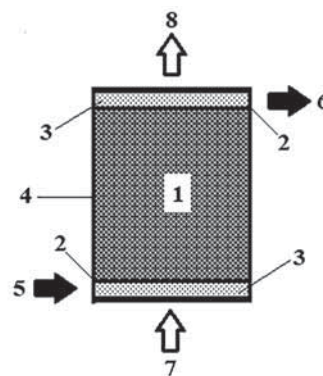


Рис. 1. Конструкция хроматомембранной ячейки: 1 – бипористая матрица, 2 – мембраны, 3 – подложки из блочного пористого ПТФЭ, 4 – корпус ХМЯ, 5, 6 – вход и выход потока жидкости; 7, 8 – вход и выход потока газа

Fig. 1. Structure of the chromatomembrane cell: 1 – biporous matrix, 2 – membranes, 3 – substrates from the block porous PTFE, 4 – case of the chromatomembrane cell, 5, 6 – inlet and outlet of the liquid flow, 7, 8 – inlet and outlet of the gas flow

смеси в воде в соотношении 1 : 10 и 1 : 100 соответственно. Затем с помощью пипет-дозатора помещали необходимый объем смеси в отградуированную на 1 литр бутылку и доводили объем до метки дистиллированной водой.

Генерирование СГС. Хроматомембранную газовую экстракцию осуществляли в ХМЯ собственного изготовления, параметры которой были описаны выше. В качестве рабочей была выбрана прямоточная схема (рис. 2), в которой потоки жидкой и газовой фазы перемещаются в одном направлении, поскольку она обладает наилучшим быстроедействием и описывается достаточно простыми уравнениями [25]. Поток раствора с известным содержанием тестовых компонентов, непрерывно пропускали с выбранным расходом, заданным с помощью разности уровней раствора тестовых веществ и ХМЯ, через массообменный слой ХМЯ и направляли на сброс. Одновременно с этим через ячейку непрерывно пропускали поток газа-экстрагента (азота) с заданным расходом, устанавливаемым с помощью регулятора расхода. Затем генерируемую СГС направляли в дозирующую петлю обогреваемого крана-дозатора и анализировали на газовом хроматографе.

Оборудование. Газохроматографическое определение тестовых веществ в газовой фазе

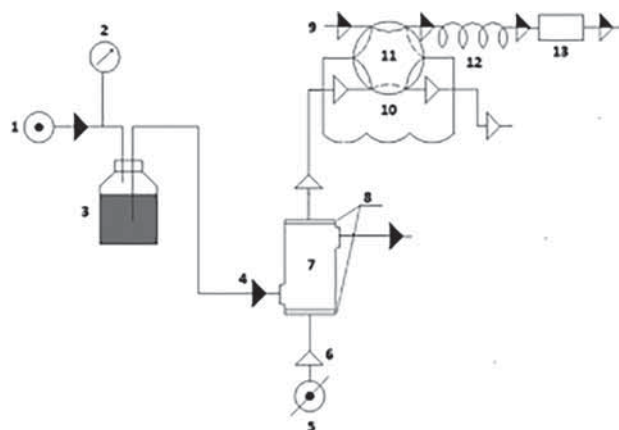


Рис. 2. Схема установки для генерирования СГС: 1 – регулятор давления; 2 – деформационный манометр; 3 – сосуд с раствором тестовых веществ; 4 – поток водной пробы; 5 – регулятор расхода газа; 6 – поток газа-экстрагента; 7 – хроматомембранная ячейка; 8 – микропористые мембраны; 9 – поток газа-носителя; 10 – дозирующая петля; 11 – кран-дозатор; 12 – хроматографическая колонка, 13 – детектор

Fig. 2. Scheme for generating the SGMs: 1 – pressure regulator; 2 – diaphragm pressure gauge; 3 – vessel with test substances solution; 4 – flow of the water sample; 5 – gas flow controller; 6 – gas-extractant stream; 7 – chromatomembrane cell; 8 – microporous membranes; 9 – carrier gas flow; 10 – gas sampling loop; 11 – gas sampling valve; 12 – chromatographic column, 13 – detector

осуществляли на хроматографе «Кристалл 5000.2», снабженном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой 10 м × 0.32 мм с полиметилсилоксановой фазой ВХР-1. Отбор проб в хроматограф осуществляли автоматическим дозирующим устройством ДАГ-1М. В случае режима равновесного насыщения исследуемую ХМЯ помещали в циркуляционный жидкостный термостат марки LOIP LB 200, который поддерживал температуру 25 ± 0.1 °С. Поток газа-экстрагента через ХМЯ задавали формирователем газовых потоков и контролировали мыльно-пленочным расходомером. Расход водных растворов тестовых веществ измеряли с помощью мерного цилиндра и секундомера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Генерирование СГС в режиме равновесного насыщения. Преимуществом режима равновесного насыщения является отсутствие необходимости поддержания постоянным соотношением расходов фаз. Но в тоже время требуется термостатирование, так как повышение температуры на 1 °С (при комнатных температурах) приводит к уменьшению K на 3-8 %. В качестве иллюстрации возможности реализации режима равновесного насыщения на рис. 3 представлена зависимость концентрации ацетона и этанола в газовой фазе от соотношения потоков фаз при 25 °С. Измеренные зависимости концентрации этанола и ацетона в газовой фазе от их концентрации в генерирующем растворе показали, что концентрация компонентов в газовой фазе увеличивается прямо пропорционально увеличению их концентрации в растворе (рис. 4). Таким образом, осуществимо генерирование СГС с заданной концентрацией целевых компонентов.

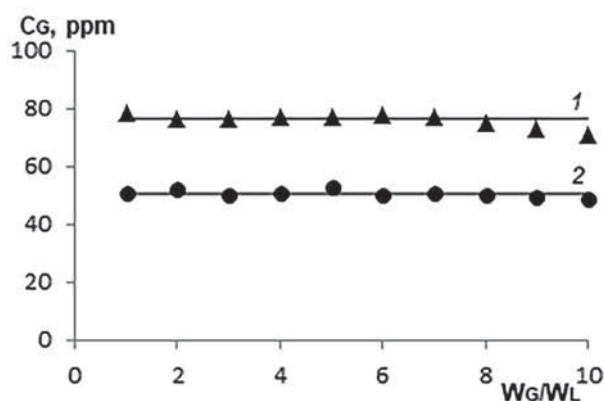


Рис. 3. Экспериментальные (значки) и рассчитанные (сплошные линии) по формуле (2) зависимости концентрации компонентов в генерируемой СГС от соотношения потоков фаз: 1 – ацетон, 2 – этанол ($W_L = 10$ мл/мин, $W_G = 10-100$ мл/мин)

Fig. 3. Experimental (symbols) and calculated (solid lines) according to the formula (2) dependencies of the components concentration in the generated SGM on the ratio of the phase flows: 1 – acetone, 2 – ethanol ($W_L = 10$ ml/min, $W_G = 10-100$ ml/min)

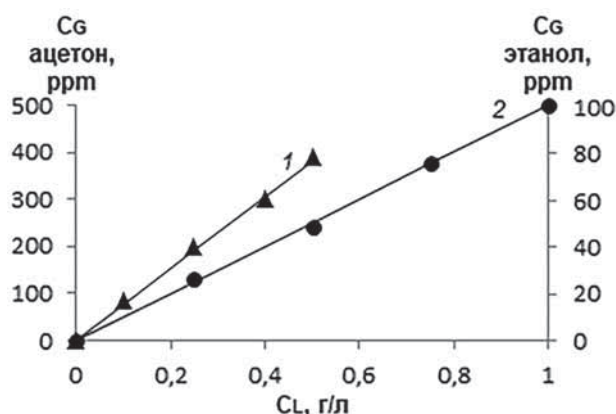


Рис. 4. Экспериментальные (значки) и рассчитанные (сплошные линии) по формуле (2) зависимости концентрации компонентов в генерируемой СГС от их концентрации в генерирующем растворе: 1 – ацетон, 2 – этанол

Fig. 4. Experimental (symbols) and calculated (solid lines) according to formula (2) dependencies of the components concentration in the generated SGM on their concentration in the generating solution: 1 – acetone, 2 – ethanol

Объем генерируемой СГС в режиме равновесного насыщения $V_{G(PH)}$ зависит от величин K целевых компонентов. Если в качестве допустимого принять отклонение от равновесного насыщения на 2 %, то, исходя из выражения (1), его можно оценить по формуле:

$$V_{G(PH)} = V_L K / 50,$$

где V_L – объем генерирующего раствора в сосуде.

Генерирование СГС в режиме полного извлечения. Режим полного извлечения позволяет

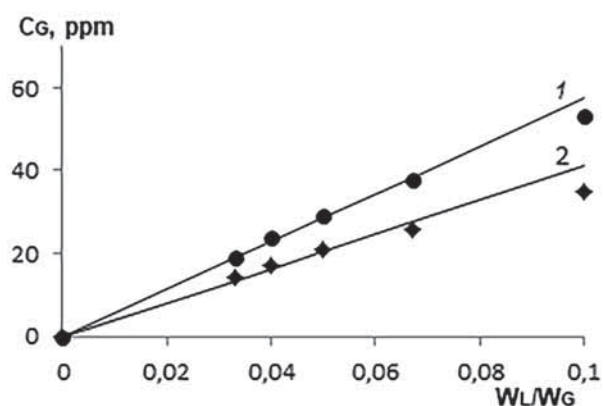


Рис. 5. Экспериментальные (значки) и рассчитанные (сплошные линии) по формуле (3) зависимости концентрации компонентов в генерируемой СГС от соотношения потоков фаз: 1 – дихлорметан, 2 – трихлорметан ($W_L = 2$ мл/мин, $W_G = 20-60$ мл/мин)

Fig. 5. Experimental (symbols) and calculated (solid lines) according to formula (3) dependencies of the components concentration in the generated SGM on the ratio of the phase flows: 1 – dichloromethane, 2 – trichloromethane ($W_L = 2$ ml/min, $W_G = 20-60$ ml/min)

обходиться без термостатирования, однако требует точного регулирования соотношения потоков водной и газовой фаз. Проводились исследования зависимости высот пиков смесей тестовых веществ от отношения расходов жидкой и газовой фаз через ХМЯ (рис. 5). В качестве тестовых веществ были выбраны дихлорметан и трихлорметан. Для смеси тестовых веществ извлечение проводили при постоянном расходе генерирующего раствора 2 мл/мин, концентрация компонентов в котором составляла 2 мг/л, диапазон расходов газовой фазы 20-60 мл/мин. При небольших соотношениях расходов жидкой и газовой фазы полученные зависимости являются линейными, что свидетельствует о выполнимости режима полного извлечения. При увеличении этого соотношения режим полного извлечения постепенно переходит в режим частичного извлечения, и влиянием коэффициента распределения на концентрацию целевых компонентов в потоке газовой фазы пренебрегать уже нельзя.

Смесь тех же тестовых веществ использовали и для получения зависимостей их концентрации в СГС от концентрации в генерирующем растворе (рис. 6). Видно, что в области низких концентраций (до 8 мг/л) коэффициент распределения не зависит от концентрации компонентов и концентрация компонентов в газовой фазе увеличивается прямо пропорционально увеличению концентрации в растворе. Объем генерируемой СГС в режиме полного извлечения $V_{G(ПИ)}$ прямо пропорционален отношению объемных скоростей потоков газовой и жидкой фазы через хроматомембранную ячейку:

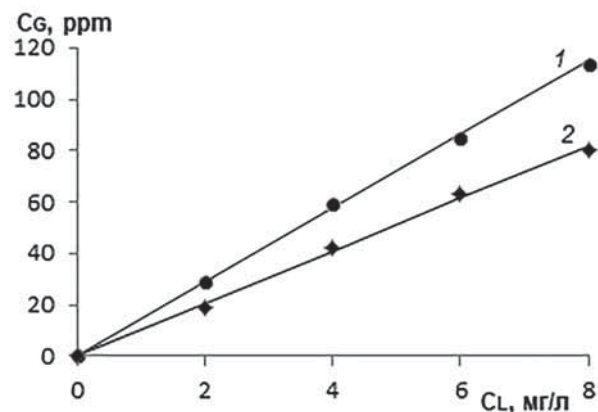


Рис. 6. Экспериментальные (значки) и рассчитанные (сплошные линии) по формуле (3) зависимости начальной концентрации компонентов в генерируемой СГС от их концентрации в генерирующем растворе: 1 – дихлорметан, 2 – трихлорметан ($W_L = 2$ мл/мин, $W_G = 40$ мл/мин)

Fig. 6. Experimental (symbols) and calculated (solid lines) according to formula (3) dependencies of the initial components concentration in the generated SGM on their concentration in the generating solution: 1 – dichloromethane, 2 – trichloromethane ($W_L = 2$ ml/min, $W_G = 40$ ml/min)

$$V_{\text{Г(ПИ)}} = V_L W_G / W_L,$$

где V_L – объем генерирующего раствора, пропущенного через ХМЯ.

Оценка погрешности генерирования СГС. Неисключенная систематическая погрешность (НСП) результата измерения в соответствии с [26] складывается из НСП методики, средств измерений и других источников систематической погрешности, в качестве которых при проведении химического анализа выступают систематические погрешности отбора пробы, приготовления градуировочных растворов и построения градуировочной зависимости. При оценке относительной НСП приготовления водных растворов тестовых компонентов $\theta_r C_0$ использовали следующую формулу:

$$\theta_r C_0 = \sqrt{\left(\frac{\Delta \mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_6}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_n}{V_n}\right)^2}, \quad (4)$$

где V_n и V_6 – номинальные вместимости пипетки и градуированной бутылки, соответственно; ΔV_n и ΔV_6 – пределы возможного отклонения вместимости пипетки и градуированной бутылки от номинального, μ – доля основного компонента в реактиве, $\Delta \mu$ – погрешность, обусловленная чистотой реактива ($\Delta \mu = 1 - \mu$). Относительные погрешности приготовления $\theta_r C_0$, рассчитанные по формуле (4), составили (1.7-1.8) %. Относительную НСП $\theta_{r(\text{РН})}$ в случае генерирования СГС в режиме равновесного насыщения рассчитывали по формуле:

$$\theta_{r(\text{РН})} = 1,1 \sqrt{(\theta_r K)^2 + (\theta_r C_0)^2}, \quad (5)$$

где $\theta_r K$ – относительная НСП измерения коэффициента распределения компонента между водной и газовой фазами. Для высоко полярных органических соединений с $K > 100$ величина $\theta_r K$ не превышает 5 % [27]. С учетом этого рассчитанная по формуле (5) относительная систематическая погрешность СГС для этанола и ацетона не превышала 6 %. Сопоставление экспериментально найденных с помощью известной методики [27] коэффициентов распределения целевых компонентов с литературными данными свидетельствует о незначимости их расхождения (табл.).

Относительную НСП $\theta_{r(\text{ПИ})}$ в случае генерирования СГС в режиме полного извлечения рассчитывали по формуле:

Таблица

Сопоставление экспериментально найденных ($K_{\text{эксп}}$) и известных из литературы [27] ($K_{\text{лит}}$) коэффициентов распределения целевых компонентов

Table

Comparison of the experimentally determined (K_{exp}) and known from the literature [27] (K_{lit}) distribution coefficients of the target components

Компонент	25 °C		30 °C	
	$K_{\text{эксп}}$	$K_{\text{лит}}$	$K_{\text{эксп}}$	$K_{\text{лит}}$
Ацетон	576 ± 28	551	497 ± 21	484
Этанол	5310 ± 250	5260	4510 ± 190	4440

$$\theta_{r(\text{ПИ})} = 1,1 \sqrt{(\theta_r C_0)^2 + (\theta_r W_L)^2 + (\theta_r W_G)^2}, \quad (6)$$

где $\theta_r W_L$ и $\theta_r W_G$ – относительные НСП измерения потоков жидкой и газовой фаз, соответственно. При измерении W_L с использованием мерного цилиндра и секундомера погрешностью измерения времени можно пренебречь. Относительная НСП измерения объема жидкости с помощью мерного цилиндра составила 2.4 %. Относительная погрешность измерения потока газовой фазы составила 5.0 %. С учетом этого рассчитанная по формуле (6) относительная систематическая погрешность СГС для хлороформа и хлористого метилена не превышала 7 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, хроматомембранная газовая экстракция позволяет генерировать насыщенные водяным паром СГС с заданными концентрациями ЛОС на уровне ppm с относительной погрешностью 6-7 %, в то время как при использовании ПИГС без термостатирования она составляет 20 %, а с термостатированием – 7 %. По сравнению с традиционной непрерывной газовой экстракцией ЛОС из неподвижных водных растворов [28], её хроматомембранный вариант позволяет в 5-20 раз увеличить объем генерируемой СГС без перезаполнения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсного центра по направлению «Химия» при Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы выражают благодарность сотрудникам центра за содействие.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was carried out using the equipment of the "Chemistry" Resource Center at the Chemical Institute of St. Petersburg State University. The authors express their gratitude to the staff of the Center for assistance.

ЛИТЕРАТУРА

1. Devices for the Production of Reference Gas Mixtures / C. Fijalo [et al.] // Crit. Rev. Anal. Chem. 2016. V. 46, № 5. P. 361-373.
2. Slominska M., Konieczka P., Namiesnik J. New developments in preparation and use of standard gas mixtures // Trends Anal. Chem. 2014. V. 62. P. 135-143.
3. Nishino T., Harusue T., Maruyama M. Change in concentrations of VOCs gas standard mixtures in cylinders with consumption // Bunseki Kagaku. 2006. V. 55, № 3. P. 199-203.
4. Structure of a generator for the dynamic gravimetric preparation of breath alcohol calibration gas mixtures (Aufbau eines Generators zur dynamisch-gravimetrischen Herstellung von Atemalkohol-Kalibriergasgemischen) / S. Pratzler [et al.] // Chem. Ingen. Technik. 2010. V. 82, № 10. P. 1753-1762.
5. System to generate stable long-term VOC gas mixtures of concentrations in the ppb range for test and calibration

- purposes / M. Richter [et al.] // *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*. 2013. V. 73, № 3. P. 103-106.
6. Development of Traceable Precision Dynamic Dilution Method to Generate Dimethyl Sulphide Gas Mixtures at Sub-Nanomole Per Mole Levels for Ambient Measurement / M.E. Kim [et al.] // *Talanta*. 2016. V. 150. P. 516-524.
 7. Generation of standard gas mixtures of halogenated, aliphatic, and aromatic compounds and prediction of the individual output rates based on molecular formula and boiling point / U.R. Thorenz [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* 2012. V. 404. P. 2177-2183.
 8. Dynamic capillary diffusion system for monoterpene and sesquiterpene calibration: Quantitative measurement and determination of physical properties / J. Kosina [et al.] // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2013. V. 93, № 6. P. 637-649.
 9. Preparation of standard VOC mixtures for climate monitoring / G. Sassi [et al.] // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2015. V. 95. № 13. P. 1195-1207.
 10. Dynamic vapor generator that simulates transient odor emissions of victims entrapped in the voids of collapsed buildings / M. Statheropoulos [et al.] // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. P. 3887-3894.
 11. Dynamic Solution Injection: A new method for preparing pptv-ppbv standard atmospheres of volatile organic compounds / K.J. Jardine [et al.] // *Atmos. Meas. Tech.* 2010. V. 3. P. 1569-1576.
 12. Витенберг А.Г., Конопелько Л.А. Парофазный газохроматографический анализ: метрологические приложения // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66, № 5. С. 452-472.
 13. Другов Ю.С., Конопелько Л.А., Попов О.Г. Контроль загрязнений воздуха жилых помещений, офисов, административных и общественных зданий. СПб: Наука, 2013. 302 с.
 14. Березкин В.Г., Платонов И.А., Смыгина И.Н. Хромато-десорбционный способ получения потока газа, содержащего микропримеси летучих соединений // *Изв. ВУЗ. Сер. Химия и хим. технолог.* 2007. Т. 50, № 8. С. 22-24.
 15. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Lange P.K. Chromatographic-desorption method for preparing calibration gas mixtures of volatile organic compounds // *Measurement Techniques*. 2017. V. 59, № 12. P. 1330-1338.
 16. Moskvin L.N. Chromatomembrane method for the continuous separation of substance // *J. Chromatogr. A*. 1994. V. 669. P. 81-87.
 17. Moskvin L.N., Rodinkov O.V. Continuous chromatomembrane headspace analysis // *J. Chromatogr. A*. 1996. V. 725. P. 351-359.
 18. Москвин Л.Н., Никитина Т.Г. Хроматомембранное генерирование стандартных газовых смесей загрязнителей атмосферного воздуха на уровне микроконцентраций // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2005. Т.71, №3. С. 3-6.
 19. Родинков О.В., Рачковский И.Н., Москвин Л.Н. Хроматомембранное газоэкстракционное генерирование стандартных газовых смесей с применением композиционных угольно-фторопластовых матриц // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63, № 9. С. 941-947.
 20. Оценка возможности осуществления массообменного процесса на гранулированных композиционных угольно-фторопластовых сорбентах для генерирования стандартных газовых смесей / О.В. Родинков [и др.] // *Журн. аналит. химии*. 2017. Т. 72, №3. С. 237-243.
 21. Зернистый пористый фторопласт для хроматографии. Способ получения и свойства / Б.К. Преображенский [и др.] // *Радиохимия*. 1968. Т. 10, № 3. С.375-377.
 22. Баскин З. Л. Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений. М.: Энергоатомиздат, 2008. 193 с.
 23. Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия. Л.: Химия, 1987. 167 с.
 24. Родинков О.В., Москвин Л.Н., Васькова Е.А. Оптимизация пористой структуры гидрофобной матрицы для осуществления хроматомембранных массообменных процессов // *Журн. физ. химии*. 2005. Т. 79, № 3. С. 539-542.
 25. Родинков О.В., Москвин Л.Н., Майорова Н.А. Быстродействие различных схем непрерывной хроматомембранной газовой экстракции // *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60, №8. С. 820-824.
 26. Аналитическая химия: в 3 т.; под ред. Л.Н. Москвина. Т. 3. Химический анализ. М.: Академия, 2010. 368 с.
 27. Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе: Парофазный анализ и родственные методы. Л.: Химия, 1982. 280 с.
 28. Малышева А.О., Балдин М.Н., Грузнов В.М. Определение коэффициентов распределения летучих органических веществ в системе жидкость – газ для создания градуировочных газообразных образцов со следовыми концентрациями веществ // *Журн. аналит. химии*. 2017. Т. 72, № 10. С. 867-871.

REFERENCES

1. Fijalo C., Dymerski T., Gebicki J., Namiesnik J. Devices for the Production of Reference Gas Mixtures. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2016, vol. 46, no. 5, pp. 361-373. doi: 10.1080/10408347.2014.953672
2. Slominska M., Konieczka P., Namiesnik J. New developments in preparation and use of standard gas mixtures. *Trends Anal. Chem.*, 2014, vol. 62, pp. 135-143. doi: 10.1016/j.trac.2014.07.013
3. Nishino T., Harusue T., Maruyama M. Change in concentrations of VOCs gas standard mixtures in cylinders with consumption. *Bunseki Kagaku*, 2006, vol. 55, no. 3, pp. 199-203. doi:10.2116/bunsekikagaku.55.199
4. Pratzler S., Knopf D., Ulbig P., Scholl S. Structure of a generator for the dynamic gravimetric preparation of breath alcohol calibration gas mixtures (Aufbau eines Generators zur dynamisch-gravimetrischen Herstellung von Atemalkohol-Kalibriergasgemischen). *Chem. Ingenieur Technik*, 2010, vol. 8, no. 10, pp. 1753-1762. doi: 10.1002/cite.201000093
5. Richter M., Jann O., Horn W., Pyza L., Wilke O. System to generate stable long-term VOC gas mixtures of concentrations in the ppb range for test and calibration purposes. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft.*, 2013, vol.73, no. 3, pp. 103-106.
6. Kim M.E., Kim Y.D., Kang J. H., Heo G.S., Lee D.S., Lee S. Development of Traceable Precision Dynamic Dilution Method to Generate Dimethyl Sulphide Gas Mixtures at Sub-Nanomole Per Mole Levels for Ambient Measurement. *Talanta*, 2016, vol. 150, pp. 516-524. doi: 10.1016/j.talanta.2015.12.063
7. Thorenz U.R., Kundel M., Muller L., Hoffmann T. Generation of standard gas mixtures of halogenated, aliphatic, and aromatic compounds and prediction of the individual output rates based on molecular formula and boiling point. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2012, vol. 404, pp. 2177-2183. doi: 10.1007/s00216-012-6202-5
8. Kosina J., Dewulf J., Videna I., Pokorska O., van Langenhove H. Dynamic capillary diffusion system for monoterpene and sesquiterpene calibration: Quantitative measurement and

- determination of physical properties. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2013, vol. 93, no. 6, pp. 637-649.
9. Sassi G., Demichelis A., Lecuna M., Sassi M. P. Preparation of standard VOC mixtures for climate monitoring. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2015, vol. 95, no. 13, pp. 1195-1207.
 10. Statheropoulos M., Pallis G.C., Mikić K., Giannoukos S., Agapiou A., Pappa A., Cole A., Vautz W., Paul Thomas C.L. Dynamic vapor generator that simulates transient odor emissions of victims entrapped in the voids of collapsed buildings. *Anal. Chem.*, 2014, vol. 86, no. 8, pp. 3887-3894. doi: 10.1021/ac403756u
 11. Jardine K.J., Henderson W.M., Huxman T.E., Abrell L. Dynamic Solution Injection: A new method for preparing pptv-ppbv standard atmospheres of volatile organic compounds. *Atmos. Meas. Tech.*, 2010, vol. 3, pp. 1569-1576. doi: 10.5194/amt-3-1569-2010
 12. Vitenberg A.G., Konopel'ko L.A. Gas-chromatographic headspace analysis: Metrological aspects. *J. Anal. Chem.*, 2011, vol. 66, no. 5, pp. 438-457. doi:10.1134/S106193481103018X
 13. Drugov Iu.S., Konopel'ko L.A., Popov O.G. *Kontrol' zagriznenii vozdukh zhilykh pomeshchenii, ofisov, administrativnykh i obshchestvennykh zdanii*. [Control of air pollution of living quarters, offices, administrative and public buildings]. St. Petersburg, Science Publ., 2013. 302 p. (in Russian)
 14. Berezkin V.G., Platonov I.A., Smygina I.N. [Chromatodesorption method for obtaining a gas stream containing microimpurities of volatile compounds]. *Izv. VUZ. Ser. Khimiia i khim. tehnolog.*, 2007, vol. 50, no. 8, pp. 22-24 (in Russian).
 15. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Lange P.K. Chromatographic-desorption method for preparing calibration gas mixtures of volatile organic compounds. *Meas. Techniques.*, 2017, vol. 59, no. 12, pp. 1330-1338. doi: 10.1007/s11018-017-1137-z
 16. Moskvina L.N. Chromatomembrane method for the continuous separation of substance. *J. Chromatogr. A.*, 1994, vol. 669, pp. 81-87. doi: 10.1016/0021-9673(94)80339-0
 17. Moskvina L.N., Rodinkov O.V. Continuous chromatomembrane headspace analysis. *J. Chromatogr. A.*, 1996, vol. 725, pp. 351-359. doi: 10.1016/0021-9673(95)00991-4
 18. Moskvina L.N., Nikitina T.G. [Chromatomembrane generation of standard gas mixtures of air pollutants at the level of microconcentrations]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Diagnostics of materials], 2005, vol. 71, no. 3, pp. 3-6 (in Russian).
 19. Rodinkov O.V., Rachkovskii I.N., Moskvina L.N. Chromatomembrane gas extraction generation of standard gas mixtures using composite carbon-fluoroplastic matrices. *J. Anal. Chem.*, 2008, vol. 63, no. 9, pp. 857-862. doi: 10.1134/S1061934808090104
 20. Rodinkov O.V., Moskvina L.N., Gorbacheva A.R., Bugaichenko A.S. Assessment of the possibility of the performance of a chromatomembrane mass-exchange process on granular composite carbon-fluoroplastic sorbents for the generation of standard gas mixtures. *J. Anal. Chem.*, 2017, vol. 72, no. 3, pp. 289-294. doi: 10.1134/S106193481703011X
 21. Preobrazhenskii B.K., Kaliaev A.V., Lilova O.M. et al. [Granular porous fluoroplastic for chromatography. Method of obtaining and properties]. *Radiokhimiia* [Radiochemistry], 1968, vol. 10, no. 3, p. 375 (in Russian).
 22. Baskin Z.L. *Promyshlennyi analiticheskii kontrol'. Khromatograficheskie metody analiza ftora i ego soedinenii* [Industrial Analytical Control. Chromatographic methods for the analysis of fluorine and its compounds]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 2008. 193 p. (in Russian).
 23. Pugachev A.K., Rosliakov O.A. *Pererabotka ftoroplastov v izdeliia* [Processing of fluoroplastics in products]. Leningrad, Chemistry Publ., 1987. 167 p. (in Russian).
 24. Rodinkov O.V., Moskvina L.N., Vas'kova E.A. [Optimization Of The Porous Structure Of A Hydrophobic Matrix For Chromatomembrane Mass-Exchange Processes]. *Zhurn. Fiz. Khimii* [Rus. J. Of Phys. Chem. A], 2005, vol. 79, no. 3, pp. 539-542 (in Russian).
 25. Rodinkov O.V., Moskvina L.N., Maiorova N.A. Operation Rates of Different Schemes of Continuous Chromatomembrane Gas Extraction. *J. Anal. Chem.*, 2005, vol. 60, no. 8, pp. 727-731. doi: 10.1007/s10809-005-0171-1
 26. Moskvina L.N. *Analiticheskaya khimiia T. 3: Khimicheskii analiz* [Analytical Chemistry Vol. 3: Chemical analysis], Moscow, Academy Publ., 2010. 368 p. (in Russian).
 27. Vitenberg A.G., Ioffe B.V. *Gazovaya ekstraktsiia v khromatograficheskom analize: Parofaznyi analiz i rodstvennye metody* [Gas extraction in chromatographic analysis: Vapor phase analysis and related methods]. Leningrad, Chemistry Publ., 1982. 280 p. (in Russian).
 28. Malysheva A.O., Baldin M.N., Gruznov V.M. Determination partition coefficients of volatile organic substances in the system liquid-air for the creation of calibration gas-phase samples with trace concentrations of substances. *J. Anal. Chem.*, 2017, vol. 72, no. 10, pp. 1013-1017.